



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 081 203 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(51) Int. Cl.⁷: **C09J 11/06**, C09J 107/00,
C09J 121/00

(21) Anmeldenummer: **00116647.9**

(22) Anmeldetag: **02.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.08.1999 DE 19939078**

(71) Anmelder: **Belersdorf AG**
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Burmeister, Axel**
22307 Hamburg (DE)
• **Hansen, Sven**
20255 Hamburg (DE)
• **Leydecker, Heiko**
23730 Neustadt/Holstein (DE)
• **Kreft, Christian**
21077 Hamburg (DE)
• **Stähr, Jochen**
30179 Hannover (DE)

(54) **Verwendung von Isocyanaten bei der Herstellung von hochviskosen selbstklebenden Massen**

(57) Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie einem oder mehreren blockierungsmittelfreien polyfunktionellen Isocyanaten, wobei der Schmelzhaftkleber 8 Millimol bis 5 mol der reaktiven Isocyanatgruppen des Isocyanates pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomeren enthält.

EP 1 081 203 A1

Beschreibung

- [0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Isocyanaten zur chemisch/thermischen Vernetzung von druckempfindlichen Schmelzhaftklebern (pressure sensitive adhesives, PSA) auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk, unter Verwendung von klebrigmachenden Harzen, gegebenenfalls Füllstoffen und Weichmachern und auf die Beschichtung dieser Schmelzhaftkleber zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten.
- [0002]** Die in den letzten Jahren entwickelten Schmelzhaftkleber auf der Polymerbasis nichtthermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk oder anderer hochmolekularer Kautschuke, weisen ohne Vernetzungsschritt nach der Beschichtung eine für die meisten Anwendungen ungenügende Kohäsion auf. Diese äußert sich in mangelnder Scherfestigkeit der so gefertigten selbstklebenden Bänder und kann sogar zur Ausbildung von störenden Kleberrückständen führen, welche eine gewünschte rückstandsfreie Wiederablösbarkeit nach dem Gebrauch unmöglich machen.
- [0003]** Dieser Mangel verhinderte über lange Jahre hinweg den Einsatz von Schmelzhaftklebern auf der Basis von Naturkautschuk in den traditionell stark von Naturkautschuk dominierten Einsatzgebieten von Selbstklebebändern, wie den Masking Tapes oder den Verpackungsklebebändern.
- [0004]** Die bisher für Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer eingesetzten Vernetzungsverfahren mittels ionisierender Strahlung (Elektronenstrahlen = ESH oder Ultraviolettes Licht = UV) erfordern das Vorhandensein von entsprechenden kostenintensiven Anlagen wie Strahlenquellen und aufwendigen Schutzeinrichtungen, zumal bei größeren Schichtdicken.
- [0005]** Darüber hinaus ist die UV-Vernetzung bei vielen üblichen Bestandteilen wie Füllstoffen, nicht transparenten Harzen und Pigmenten sowie im Falle dicker Kleberschichten nur äußerst begrenzt einsetzbar.
- [0006]** Der Einsatz von ausschließlich nicht-thermoplastischen Kautschuken als Elastomerkomponente in der Haftkleberrzeptierung mit dem bestehenden Kostenvorteil, den zum Beispiel Naturkautschuke gegenüber den handelsüblichen Blockcopolymeren aufweisen, und den herausragenden Eigenschaften, insbesondere der Scherfestigkeit des Naturkautschuks und entsprechender Synthesekautschuke, sowie Verfahren der Herstellung, der Beschichtung und der Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer werden auch in den Patenten WO 94 11 175 A1, WO 95 25 774 A1, WO 97 07 963 A1 und entsprechend US 5,539,033, US 5,550,175 sowie EP 0 751 980 B1 und EP 0 668 819 B 1 ausführlich dargestellt.
- Hierbei werden die in der Haftklebertechnik gebräuchlichen Zusätze wie Tackifier-Harze, Weichmacher und Füllstoffe beschrieben.
- Das jeweils offenbarte Herstellungsverfahren basiert auf einem Doppelschneckenextruder, der bei der gewählten Prozeßführung über Mastikation des Kautschuks und anschließender stufenweise Zugabe der einzelnen Zusätze mit einer entsprechenden Temperaturführung die Compoundierung zu einer homogenen Haftkleberabmischung ermöglicht.
- Ausführlich wird der dem eigentlichen Herstellprozeß vorgeschaltete Mastikationsschritt des Kautschuks beschrieben. Er ist notwendig und charakteristisch für das gewählte Verfahren, da er bei der dort gewählten Technologie unumgänglich für die nachfolgende Aufnahme der weiteren Komponenten und für die Extrudierbarkeit der fertig abgemischten Masse ist. Beschrieben wird auch die Einspeisung von Luftsauerstoff, wie sie von R. Brzozowski, J.L. und B. Kalvani in Kunststoffe 80 (8), (1990), S. 922 ff., empfohlen wird, um die Kautschukmastikation zu beschleunigen.
- [0007]** Diese Verfahrensweise macht den nachfolgenden Schritt der Elektronenstrahlvernetzung (ESH) unumgänglich, ebenso wie den Einsatz von reaktiven Substanzen als ESH-Promotoren zum Erzielen einer effektiven Vernetzungsausbeute.
- [0008]** Beide Verfahrensschritte sind in den genannten Patenten beschrieben, die gewählten ESH-Promotoren neigen aber auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen, dies limitiert den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze.
- [0009]** Aufgrund der unvermeidbaren hohen Produkttemperaturen verbietet eine Compoundierung im Doppelschneckenextruder den Einsatz thermisch aktivierbarer Substanzen, die zur Vernetzung der Klebmassen geeignet sind, wie zum Beispiel reaktiver (optional halogenerter) Phenolharze, Schwefel- oder Schwefelabspaltender Vernetzersysteme, weil es wegen der im Prozeß einsetzenden chemischen Vernetzungsreaktionen zu so erheblicher Viskositäts-erhöhung kommt, daß die resultierende Haftklebemasse ihre Streichfähigkeit einbüßt.
- [0010]** In der Patentanmeldung JP 95 278 509 wird ein Selbstklebeband offenbart, bei dessen Herstellung Naturkautschuk auf ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 100.000$ bis 500.000 mastiziert wird, um eine streichfähige homogene Mischung mit Kohlenwasserstoff-, Kolophonium-/derivat- oder Terpen-Harzen zu erhalten, die zwischen 140°C und 200°C mit einer Streichviskosität von 10 bis 50×10^3 cps gut verarbeitbar ist, anschließend jedoch eine extrem hohe ESH-Dosis (40 Mrad) erfordert, um die für den Gebrauch notwendige Scherfestigkeit zu erhalten.
- Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.

[0011] Nachteil der in den zitierten Dokumenten beschriebenen Vernetzungstechnologien (im wesentlichen ESH-Bestrahlung) ist neben der notwendigen Investition auch die Schädigung bestimmter empfindlicher Träger durch Elektronenstrahlen. Dieses kommt besonders im Falle von Papierträgern, Zellwollgeweben, silikonisierten Trennpapieren, vor allem aber im Falle von weitverbreiteten Folienmaterialien wie Polypropylen durch Verschlechterung der Reißdehnungseigenschaften zum Ausdruck.

[0012] Viele handelsübliche PVC-Folien neigen außerdem unter ESH-Bestrahlung zu Verfärbungen, welche sich bei hellen oder transparenten Folienqualitäten nachteilig auswirken.

[0013] Weiterhin werden viele der bei der Klebebandherstellung üblichen Releaselacke durch Elektronenbestrahlung geschädigt und damit in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Dies kann im Extremfall zur Nichtabrollbarkeit von Klebebandrollen oder zur Nichtwiederverwendbarkeit von im Klebebandherstellungsprozeß benötigten Transfer-Trennpapieren führen.

[0014] Einige Synthesekautschuke wie Polyisobutylen (PIB), Butylkautschuk (IIR) und halogenierter Butylkautschuk (XIIIR) schließlich sind einer Elektronenstrahlenvernetzung nicht zugänglich und bauen unter Bestrahlung ab.

[0015] Ein Weg zur Minimierung dieser Nachteile besteht in der Verwendung von bestimmten Substanzen, welche die benötigte Strahlendosis und damit die Begleitschäden mindern. Eine Reihe solcher Substanzen sind als ESH-Promotoren bekannt. Allerdings können ESH-Promotoren auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen neigen, dies begrenzt die Auswahl der für die Schmelzhaftkleberherstellung brauchbaren ESH-Promotoren und limitiert darüber hinaus den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze. Diese Restriktionen und bestimmte vorteilhafte Kombinationen von ESH-Promotoren und nichtvernetzenden phenolischen Klebharzen sind Gegenstand insbesondere der Schrift WO 97/07963.

[0016] Der Einsatz von nicht-thermoplastischen Elastomeren wird ferner beschrieben in JP 95 331 197, wobei Naturkautschuk mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) $M_w < 1$ Million g/mol mit aliphatischen, nichtreaktiven Kohlenwasserstoffharzen Verwendung findet, der mit blockierten Isocyanaten abgemischt, bei 150 °C fünf Minuten lang vorvernetzt und nach anschließendem Ausstreichen auf PET-Folie bei 180 °C mehrere Minuten (zum Beispiel 15 Minuten) lang ausgehärtet wird.

[0017] Nachteil dieses Verfahrens ist einestells das bei der Vernetzungsreaktion freiwerdende Blockierungsmittel, welches einerseits, wenn es in der Klebemasse verbleibt, die Klebeigenschaften des Bandes in vielerlei Hinsicht beeinträchtigen kann, und andererseits beim Ausdampfen zu Beschichtungsdefekten wie Porositäten führt und aufwendige Technik zur Absaugung und Entfernung dieser Blockierungsmittel nötig macht.

[0018] Von besonderem Nachteil ist aber die hohe Vernetzungstemperatur, welche temperaturempfindliche Träger wie viele Folien und Schäume prinzipiell ausschließt und im Falle von Papierträgern und Trennpapieren zur Versprödung führen kann.

[0019] Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zur Vernetzung der bekannten Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomere entweder schädlich hohe Strahlendosen oder aber schädlich hohe Temperaturen bei langen Vernetzungszeiten benötigt werden und beides bei einer Vielzahl der üblichen Trägermaterialien Schädigungen zur Folge hat.

[0020] Aufgabe der Erfindung ist es, hier Abhilfe zu schaffen und die ökonomischen Vorteile der lösemittelfreien Fertigung und Beschichtung von Schmelzhaftklebern auf Basis nichtthermoplastischer Elastomere mit den chemisch-thermischen Vernetzungsmöglichkeiten der konventionellen Lösemitteltechnologie für dicke, auch gefüllte und eingefärbte Klebmassen mit hohen Schichtdicken auf strahlen- und temperaturempfindlichen Trägermaterialien zu verbinden.

[0021] Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Schmelzhaftkleber, wie er im Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Fortführungen des Erfindungsgegenstandes, vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten sowie Verfahren zur Herstellung der mit dem Erfindungsgegenstand beschichteten Trägermaterialien.

[0022] Demgemäß beschreibt die Erfindung einen Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomere, der sich zusammensetzt aus:

- 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomere,
- 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie einem oder mehreren blockierungsmittelfreien polyfunktionellen Isocyanaten, wobei der Schmelzhaftkleber 8 Millimol bis 5 mol der reaktiven Isocyanatgruppen des Isocyanates pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.

[0023] Vorzugsweise weist das Elastomer beziehungsweise das Elastomergemisch eine mittlere Molmasse von 300.000 bis $1,5 \cdot 10^6$ g/mol auf, wobei der Wert mit einer GPC-Messung als Gewichtsmittel bestimmt wird.

Bei der GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie, eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitsschichtchromatographie) wird eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren durch ein Gel gegeben. Kleinere Moleküle des Gelösten können in alle Poren eindringen (diffundieren), ihnen steht das gesamte Volumen der mobilen Phase in

der Trennsäule zur Verfügung. Aus diesem Grund werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Solche Moleküle, die größer sind als die größten Poren des gequollenen Gels, können die Gelkörner nicht durchdringen und wandern an diesen vorbei; sie verlassen die Säule zuerst. Die Moleküle erscheinen daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Da die Molekülgröße im allgemeinen der Molmasse proportional ist, bietet die Gelchromatographie die Möglichkeit zu Trennung und Reinigung von Substanzen verschiedener Molmassen und zur Molmassenbestimmung.

[0024] Weiter vorzugsweise zeigt der Schmelzhaftkleber in unvernetztem Zustand eine komplexe Viskosität von 10.000 bis 300.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, bevorzugt 30.000 bis 170.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, ganz besonders 40.000 bis 140.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C.

[0025] Die nicht-thermoplastischen Elastomere sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

- Naturkautschuke
- statistisch copolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR)
- Butadien-Kautschuke (BR)
- synthetische Polyisoprene (IR)
- Butyl-Kautschuke (IIR)
- halogenierte Butyl-Kautschuke (XIIIR)
- Etylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA)
- Polyurethane.

[0026] In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung umfaßt der Schmelzhaftkleber einen Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren, wobei letztere wieder ausgewählt werden können aus anschließenden Aufzählung, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

- Polypropylene
- Polyethylene
- metallocen-katalysierte Polyolefine
- Polyester
- Polystyrole
- Blockcopolymeren-Synthesekautschuke

[0027] Als reaktive, nicht blockierte Isocyanate können sowohl blockierungsmittelfreie aliphatische als auch blockierungsmittelfreie aromatische Isocyanate eingesetzt werden, wobei zuzüglich das blockierungsmittelfreie Isocyanat aus einem Gemisch unterschiedlicher Isocyanate bestehen kann, welche sich durch unterschiedliche Reaktivitäten auszeichnen.

[0028] Als Isocyanate, die zum Einsatz kommen können, sind folgende zu nennen, wobei die Aufzählung nicht als abschließend zu verstehen ist.

- Toluendiisocyanat (TDI)
- Diphenylmethandiisocyanat (MDI)
- Hexamethylen-diisocyanat (HDI)
- Isophorondiisocyanat (IPDI)
- Bis(4-Isocyanatcyclohexyl)methan (PICM / H₁₂*MDI)

[0029] Beispielhaft seien weiterhin erwähnt:

- Zusatzmittel TI, Bayer AG (Toluolsulfonyl-NCO)
- Desmodur CD, Bayer AG
- Vestanat IPDI, Hüls AG (Isophorondi-NCO)
- Vestanat T 1890/100, Hüls AG (Poly-NCO)
- TMI, Cytec Industries B.V
- Voranate M 220, Dow Chemical Europe (Diphenylmethandiisocyanat)
- Desmodur RFE, Bayer AG
- TMXDI (meta), Cytec Industries B.V (TMXDI)
- Desmodur TT, Bayer AG (TDI)

[0030] Die Vernetzungsreaktion kann in der üblichen Weise auf dem offenen Band in Kanalanlagen bei geeigneter Temperaturführung erfolgen.

Weiterhin können die in der Klebebandproduktion oft genutzten Temperprozesse, wie sie beispielsweise zur Entspannung von Folienmaterialien nötig sind, für die Vernetzung der Schmelzhaftkleber genutzt werden oder die Vernetzung kann bei Raumtemperatur auf dem Band erfolgen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird die Vernetzung nicht nur mittels Temperatur und Verweilzeit geregelt, sondern auch über die Zugabe von Katalysatoren, wie sie für die PU- Chemie bekannt sind und unter anderem in „Catalysis in aliphatic isocyanat alcohol reactions“ [„Modern paint coating“ Bd 77 1987 Heft 6 Seite 28- 32 und S. 35] beschrieben ist.

In allen Fällen entfallen Trägerschädigungen durch hohe Strahlendosen oder durch hohe Vernetzungstemperaturen sowie Defekte in Beschichtungsbild oder Funktion der so vernetzten Schmelzhaftkleber.

[0031] Um eine Beschleunigung der Vernetzung herbeizuführen, kann das besagte blockierungsmittelfreie Isocyanat des Schmelzhaftklebers mittels eines Katalysator versetzt werden, so zum Beispiel Dibutylzinnlaurat.

[0032] Prinzipiell geeignet sind eine Vielzahl weiterer Katalysatoren. Die folgende Tabelle stellt eine mögliche Auswahl an Katalysatoren dar, wobei diese Tabelle nicht als abschließend zu betrachten ist. Vielmehr stellt es den Fachmann vor keinerlei Schwierigkeiten auch andere als die hier explizit erwähnten Stoffe einzusetzen.

Stannanoctoat

Dibutylzinn-Dilaurat (DBTDL)

Manganoctoat

Zirconiumoctoat

Cobaltoctoat

Bleioctoat

	Bismutstannat
	Bleistannat
5	Zirconiumoctoat
	Zinkoctoat
	Dibutylzinn-Bis-O-Phenylphenat
10	Dibutylzinn-S,S-Dibutylidithio-carbonat
	Triphenylantimondichlorid
	Dibutylzinmaleat
15	Stannanoxalat
	Stannanstearat
	Bariumnitrat
20	Cadmiumoctoat
	Dibutylzinndiacetat
	Dibutylzinndilaurylthiolat
25	Diaza(2.2.2)bicyclooctan (DABCO Katalysator)
	DBTDL und DABCO Katalysator 1:1
	Bismutstearat
30	Bleistearat
	Dimethylzinndichlorid (DMTDC)
	Stannannapthenat

35 Tabelle: Übersicht über die einzusetzenden Katalysatoren

40 **[0033]** Als Octoate (unsystematische Bezeichnung für die Octanoate (Octanate, Caprylate)) werden die Ester und Salze der Octansäure bezeichnet. In der Technik versteht man jedoch unter Octoat im allgemeinen die Metallsalze der 2-Ethylhexansäure. Die als Metallseifen und Trockenstoffe verwendeten Octoate sind geruchsschwach, leichter kontrollierbar als zum Beispiel die Naphthenate und beschleunigen auch die Trocknung in feuchter Atmosphäre. Als Sikkative werden zum Beispiel Ca-, Zn-, Mn-, Co- und Pb-Octoat verwendet. Ba-Octoat ist ein Stabilisator für PVC. Li-, Mg-, Ca- und Al-Octoat dienen zur Herstellung von Mineralöl-Schmierstoffen. Al-Octoat eignet sich auch zum Gellieren von leichten Kohlenwasserstoffen für Kosmetika. Ni-Octoat und Cu-Octoat werden als öllösliche Fungizide empfohlen. Ca-Octoat als Bezugssubstanz in der Atomabsorptionsspektroskopie, Fe-Octoat als Verbrennungskatalysator für flüssige Brenn- u. Treibstoffe, Na- und K-Octoat bei der Herstellung wasserlöslicher Penizilline (Quelle: Römpp Lexikon Chemie - Version 1.5, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1998).

50 **[0034]** Dem Schmelzhaftkleber können Füllstoffe zugesetzt sein, die insbesondere ausgewählt werden können aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, besonders bevorzugt der Kreiden mit spezifischen Oberflächen von 3 bis 20 m²/g, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, besonders bevorzugt der Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 250 m²/g, bevorzugt 40 bis 200 m²/g, Voll- oder Hohlglaskugeln, besonders bevorzugt der Voll- oder Hohlglaskugeln mit dem mittleren Durchmesser von 3 bis 200 µm, bevorzugt 5 bis 135 µm, der Mikroballons, der Ruße, besonders
55 bevorzugt der Ruße mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 120 m²/g, und/oder der Glas- oder der Polymerfasern. Ebenso können die oberflächenmodifizierten Varianten der oben aufgeführten Füllstoffe Verwendung finden.

[0035] Bei den Mikroballons handelt es sich um elastische, thermoplastische Hohlkugeln, die eine Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Polymere für die

Hülle sind insbesondere Acrylnitril, PVDC, PVC oder Acrylate geeignet. Als niedrigsiedende Flüssigkeit kommen Kohlenwasserstoffe wie die niederen Alkane, beispielsweise Pentan, als verflüssigtes Gas Chemikalien wie Isobutan in Frage.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften zeigen sich, wenn es sich bei den Mikrobällons um solche handelt, die bei 25 °C einen Durchmesser aufweisen von 3 µm bis 40 µm, insbesondere 5 µm bis 20 µm.

Durch Wärmeeinwirkung dehnen sich die Kapseln irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn der Innen- und Außendruck sich ausgleichen. So erzielt man einen geschlossenzelligen Schaumträger, welcher sich durch gutes Aufbläbverhalten und hohe Rückstellkräfte auszeichnet.

[0036] Nach der thermischen Expansion aufgrund erhöhter Temperatur weisen die Mikrobällons vorteilhafterweise einen Durchmesser von 20 µm bis 200 µm, insbesondere 40 µm bis 100 µm, auf.

Die Expansion kann dabei vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix erfolgen, aber auch vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und dem Ausformen.

[0037] Möglich ist, auch die Expansion nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und vor dem Ausformen vorzunehmen.

[0038] Die Füllstoffe sollten einzeln oder in beliebiger Kombination in Anteilen von 1 bis 100 bezogen auf 100 Anteile Elastomerer zugestzt werden.

[0039] Die Füllstoffe sollten einzeln oder in beliebiger Kombination in Anteilen von 1 bis 300 bezogen auf 100 Anteile Elastomerer zugestzt werden.

[0040] Weiterhin vorteilhaft ist die Zumischung von Weichmachern in den Schmelzhaftkleber, die wiederum insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, besonders bevorzugt der paraffinischen oder naphthenischen Öle mit kinematischen Viskositäten bei 20 °C zwischen 40 und 255 mm²/s, der oligomeren Nitrilkautschuke, besonders bevorzugt der flüssigen Nitrilkautschuke mit ACN-Gehalt von 20 bis 40 Gew.-%, besonders 20 bis 35 Gew.-%, der flüssigen Isoprenkautschuke, besonders bevorzugt der Isoprenkautschuke mit Molmassen zwischen 10000 und 70000 g/mol, der Oligobutadiene, besonders bevorzugt der Oligobutadiene oder funktionalisierten Oligobutadiene mit Molmassen von 1.500 bis 70.000 g/mol, der Weichharze, besonders bevorzugt der Weichharze mit Molmassen von 100 bis 2000 g/mol, besonders 250 bis 1700 g/mol, der Wollfette und/oder der Raps- und Rhizinusöle.

[0041] Verwendung finden kann der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber zur Herstellung eines selbstklebenden Artikels, indem dieser auf ein bahnförmiges Material, zum Beispiel ein beidseitig antiladhäsiv beschichtetes Material, zumindest einseitig aufgetragen wird, wobei der Schmelzhaftkleber mit einem bevorzugtem Masseauftrag von 5 bis 3000 g/m², besonders bevorzugt von 10 bis 200 g/m² beschichtet wird.

[0042] Bei dem bahnförmigen Material handelt es sich insbesondere um einen einseitig oder beidseitig beschichtetem Papierträger oder einen einseitig oder beidseitig beschichtetem Polymerfolienträger, wobei der Masseauftrag zwischen 5 bis 200 g/m² und besonders von 10 bis 100 g/m² liegen kann.

[0043] Überraschenderweise kann gegenüber den mit den vorbekannten Strahlentechniken vernetzten Schmelzhaftklebermassen eine signifikante Verbesserung der Verankerung der erfindungsgemäß isocyanatvernetzten Schmelzhaftklebermassen auf handelsüblichen ungeprimerten Folien festgestellt werden, insbesondere wenn es sich um vergleichsweise unpolare Folien wie z. B. Polypropylen oder Polyethylen handelt und wenn diese chemisch mittels handelsüblichen Primern oder physikalisch mittels üblichen Beflammungstechniken oder Coronabehandlung vorbe-

handelt werden.

[0044] Weiterhin können als Träger Gewebe oder Vliese aller Art eingesetzt werden.

[0045] Verfestigte Vliese werden beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Malivlies“ der Firma Malimo hergestellt und sind unter anderem bei den Firmen Naue Fasertechnik und Tectex GmbH beziehbar. Ein Malivlies ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Querfaservlies durch die Bildung von Maschen aus Fasern des Vlieses verfestigt wird.

Als Träger kann weiterhin ein Vlies vom Typ Kunitvlies oder Multiknitvlies verwendet werden. Ein Kunitvlies ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Verarbeitung eines längsorientierten Faservlieses zu einem Flächengebilde hervorgeht, das auf einer Seite Maschen und auf der anderen Maschenstege oder Polfaser-Falten aufweist, aber weder Fäden noch vorgefertigte Flächengebilde besitzt. Auch ein derartiges Vlies wird beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Kunitvlies“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, schon seit längerer Zeit hergestellt. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal dieses Vlieses besteht darin, daß es als Längsfaservlies in Längsrichtung hohe Zugkräfte aufnehmen kann. Ein Multiknitvlies ist gegenüber dem Kunitvlies dadurch gekennzeichnet, daß das Vlies durch das beidseitige Durchstechen mit Nadeln sowohl auf der Oberals auch auf der Unterseite verfestigt ist.

Schließlich sind auch Nähvliese geeignet. Ein Nähvlies wird aus einem Vliesmaterial mit einer Vielzahl parallel zueinander verlaufender Nähte gebildet. Diese Nähte entstehen durch das Einnähen oder Nähwirken von textilen Fäden. Für diesen Typ Vlies sind Nähwirkmaschinen des Typs „Maliwatt“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, bekannt.

[0046] Als Ausgangsmaterialien für den textilen Träger sind insbesondere Polyester-, Polypropylen- oder Baumwollfasern vorgesehen. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien beschränkt, sondern es

können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Herstellung des Vlieses eingesetzt werden.

[0047] Genadelte, naßgelegte beziehungsweise luft- und/oder wasserstrahlverfestigte Vliese können beispielsweise bei der Firma Freudenberg bezogen werden.

[0048] Als besonders geeignet zeigen sich dabei Dicken des Schmelzhaftklebers auf dem bahnförmigen Material zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.

[0049] Darüber hinaus kann der Schmelzhaftkleber auf einem beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier in einer Dicke aufgetragen sein von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.

[0050] Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung von den oben dargelegten selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, besteht darin, die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes durchzuführen, das zwei bis fünf Walzen aufweist.

Beispiele

[0051] Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung von Isocyanaten zur chemischen Vernetzung von Naturkautschuk-Schmelzhaftklebern illustrieren, ohne die Erfindung einzuschränken.

[0052] Die eingesetzten Prüfmethode sind im folgenden kurz charakterisiert:

[0053] Die klebtechnischen Prüfungen der Klebebandmuster wurden jeweils nach 24 h Lagerzeit bei Raumtemperatur und vergleichend je nach Beispiel nach 7-tägiger Temperung bei 70 °C oder 40 °C durchgeführt, wobei die getemperten Muster zusätzlich vor den Messungen zwecks Vergleichbarkeit der Meßergebnisse 24h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert wurden.

Prüfmethode 1: Bestimmung des Zugdehnverhaltens von Folien

[0054] Die Prüfung erfolgte gemäß der standardisierten Methoden:

Reißkraft: DIN EN 1940 / AFERA 4004

Reißdehnung: DIN EN 1941 /AFERA 4005

Prüfmethode 2: Klebkraft

[0055] Die Klebkraft (Schälfestigkeit) der Klebebandmuster wurde nach AFERA 4001 bestimmt. Sinkende Klebkraftwerte sind im allgemeinen ein Zeichen für zunehmenden Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers.

Prüfmethode 3: Scherfestigkeit

[0056] Die Scherfestigkeit der untersuchten Klebebandmuster wurde nach PSTC 7 (Holding Power) bestimmt. Alle angegebenen Werte wurden bei Raumtemperatur und der angegebenen Belastung von 20 N mit einer Verklebungsfläche von 20x13 mm² bestimmt. Die Ergebnisse sind in Minuten Haltezeit angegeben.

[0057] Ein Anstieg der Scherstandzeiten bedeutet im untersuchten Bereich für ein- und dieselbe Schmelzhaftkleberrezeptur einen höheren Vernetzungsgrad beziehungsweise eine höhere Kohäsion.

[0058] Im weiteren Sinne muß auch die Betrachtung der Versagensart erfolgen, wobei gilt:

- untervernetzte (schwach kohäsive) Schmelzhaftkleber:
kurze Scherstandzeiten bei kohäsivem Versagen

- optimal vernetzte Schmelzhaftkleber:
lange Scherstandzeiten

- übervernetzte (zu kohäsive) Schmelzhaftkleber:
kurze Scherstandzeiten durch adhäsives Versagen

Prüfmethode 4: Gelgehalt

[0059] Der Vernetzungsgrad des bereits beschichteten Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers wurde auf dem fertigen Klebeband durch den Gelgehalt des Schmelzhaftklebers bestimmt. Hierzu wurden Klebebandproben in Stücken von 20 cm² ausgestanzt und in einem Beutel aus Polyethylen-Spinnvlies (Tyvek der Firma Du Pont mit einem Flächen-gewicht von ca. 55 g/cm²) eingeschweißt. Die Muster wurden 3 Tage unter Schütteln bei Raumtemperatur mit Toluol

extrahiert. Das Toluol wurde täglich gewechselt. Nach erfolgter Extraktion wurde das Toluol gegen Hexan/Heptan ausgetauscht und die Proben bei 110 °C getrocknet. Der Gelanteil wurde durch Differenzwägungen bestimmt, wobei die Extraktionsverluste des Spinnvlieses und des Trägers berücksichtigt wurden. Das Ergebnis wird als Gelwert in Prozent, wobei das anfangs unvernetzte Elastomere zu 100 % gesetzt wird, angegeben.

5

Prüfmethode 5: Quelltest

[0060] In einer vereinfachten Prozedur konnte der Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers auf der Polymerbasis nicht-thermoplastischer Elastomere auch vergleichend aus Quellungsmessungen bestimmt werden.

10 Hierzu wurde ein Klebebandstreifen für 10 Minuten in Siedegrenzbenzin 60/95 gelegt und anschließend visuell und mechanisch mit einem Spatel auf Vorhandensein und auf Konsistenz des auf dem Band verbleibenden gequollenen Schmelzhaftkleber-Geles untersucht.

Das Ergebnis wird als „Quelltest“ angegeben und umfaßt eine Skala von 0 bis 6.

[0061] Es bedeuten:

15

Quelltestnote	Gelkonsistenz bei Quelltest	Entspricht Gelgehalt nach Methode 4 [%]
0	Masseschicht auflösend und schlammig d.h. Vernetzung nicht erkennbar	0 - 5
1	Starkes Quellen, Masse stark schleimig und selbstablaufend d.h. sehr geringe Vernetzung	5 - 15
2	Starkes Quellen, Masse schleimig und leicht abschiebbar	15 - 25
3	Gutes Quellen, Masse weniger schleimig und abschiebbar	25 - 35
4	Schwaches Quellen, Masse kaum schleimig, noch abschiebbar	35 - 45
5	Kaum Quellen, Masse fast schichtbeständig und kaum abschiebbar	45 - 55
6	Kein Quellen, Masse schichtbeständig und nur abkratzen	> 55

35 **[0062]** Die optimale Balance von Kohäsion und Adhäsion, ausgedrückt durch die Quelltestnote des jeweiligen Haftklebers, hängt von der Anwendung des konkreten Klebandes ab. Für Allzweck-Maskierbänder beträgt die optimale Quelltestnote beispielsweise 2-3, für Hochtemperatur-Maskierbänder mit Temperaturbeständigkeiten größer 140 °C beträgt die optimale Quelltestnote 4-5.

Prüfmethode 6: Viskoelastische Eigenschaften von Schmelzhaftklebern

40

[0063] Schließlich läßt sich der Vernetzungsgrad eines gegebenen Schmelzhaftklebers sehr einfach aus der Messung seiner viskoelastischen Eigenschaften bestimmen. Die Bewertung dieser Meßergebnisse erfordert jeweils den Vergleich mit dem unvernetzten Zustand des Schmelzhaftklebers, da die Rezeptur hier starken Einfluß auf die absoluten Meßwerte hat. Als Vernetzungsmaß können sowohl das Verhältnis der Viskosität der vernetzten Masse zu der Viskosität der unvernetzten Masse als auch das entsprechende Verhältnis der Verlustwinkel, üblicherweise ausgedrückt als $\tan \delta$, angegeben werden.

[0064] Zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Schmelzhaftklebern wurden dynamisch-mechanische Messungen in Torsionsrheometern durchgeführt, wobei oszillierende Verformungen vorgegeben und resultierende Schubspannungen gemessen wurden.

50 **[0065]** In den Beispielen wurde ein Gerät des Typs RDA II benutzt (Rheometric Dynamic Analyzer II der Rheometric Scientific GmbH, ein Torsionsrheometer mit Platte/Platte-Meßsystem). In das Meßsystem wurde eine präparierte, plane, blasenfreie Probe des Schmelzhaftklebers von 1,5 mm Schichtdicke eingebracht. Die Messung erfolgte im Temperaturbereich von -50 °C bis +200 °C und einem Frequenzbereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s bei konstanter Normalkraft von 150g. Die Meßwerterfassung erfolgte rechnergestützt, die viskoelastischen Eigenschaften (Speichermodul G' , des Verlustmodul G'' , Verlustwinkel $\tan \delta$, komplexe Viskosität η^*) des Schmelzhaftklebers wurden für die angegebenen Temperatur- und Frequenzbereiche in üblicher Weise aus Höhe und Zeitverlauf der gemessenen Schubspannungen ermittelt.

[0066] Messungen dieser Art können sowohl an präparierten Schmelzhaftkleberproben als auch an vollständigen

Klebebändern durchgeführt werden, wobei in letzterem Falle Klebebandproben bis zum Erreichen der geeigneten Schichtdicke aufeinander laminiert werden müssen und die Trägersseite der obersten Schicht mit Hilfe eines geeigneten Konstruktivklebers an der entsprechenden Platte des Meßsystems befestigt werden muß.

5 Prüfmethode 7: Verarbeitungviskosität des Schmelzhaftklebers

[0067] Um schnelle Aussagen über die viskoelastische Eigenschaften eines Schmelzhaftklebers, insbesondere des Abbau- beziehungsweise Vernetzungsgrades des Gerüstpolymeren während der Fertigung zu erhalten, wurden dynamisch-mechanische Messungen gemäß oben beschriebener Prüfmethode 6 im Frequenzbereich 0,1 rad/s bis 100 rad/s bei konstanter Normalkraft von 150g durchgeführt, die Meßtemperatur jedoch konstant bei 110 °C belassen. Die Schmelzhaftkleberproben wurden im Meßsystem vor der Messung 7 min bei 110 °C vortemperiert.

[0068] Der Wert der komplexen Viskosität bei einer Frequenz von 0,1 rad/s und einer Temperatur von 110 °C gibt bei identischer Rezeptur und identischen Molmassen des Elastomeren Aufschluß über die Kohäsivität beziehungsweise Vernetzungsgrades der Selbstklebemasse.

15

Zur Quantifizierung des Vernetzungsgrads

[0069] Es wird die Vernetzungszahl VZ als Verhältnis der jeweiligen komplexen Viskosität der vernetzten Schmelzhaftkleberrezeptur zur komplexen Viskosität der unvernetzten Schmelzhaftkleberrezeptur eingeführt:

20

VZ Viskosität des vernetzten Schmelzhaftklebers / Viskosität des unvernetzten Schmelzhaftklebers.

Prüfmethode 8: Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie

25 [0070] Die Molmassen des in den Naturkautschuk-Schmelzhaftklebern enthaltenen Elastomeranteils wurden ausschließlich an unvernetzten Schmelzhaftkleberproben bestimmt, die Molmassenbestimmung erfolgte mittels GPC an Polystyrolstandard mit folgendem Meßsystem:

Eluent:	Tetrahydrofuran (THF) p.a.
30 Säulen:	PSS-SDV, 5µm 103 Å, ID 8.0 mm × 300 mm
Vorsäule:	PSS-SDV, 5µm 105 Å, ID 8.0 mm × 300 mm
	PSS-SDV, 5µm 106 Å, ID 8.0 mm × 300 mm
Pumpe:	TSP P200
Fluß:	1.0 ml/min
35 Injektionssystem:	TSP AS3000 mit 100 ml Injektionsvolumen
Temperatur:	25 °C
Detektoren:	TSP UV 2000 UV/VIS Detektor bei 254 nm
	Shodex Differentialfraktionmeter RI 71
Auswertung:	PSS- WinGPC Version 4.02

40

Beispiel 1

Schädigung einer BOPP-Folie durch Elektronenbestrahlung (ESH)

45 [0071] Eine biaxial orientierte Polypropylenfolie (35 µm BOPP Film der Fa. Pao Yan, Taipeh) mit einer Standardprimierung, beschichtet mit 20 µm einer Selbstklebemasse auf Naturkautschukbasis für die Anwendung als Verpackungsklebeband, wurde mit einer Elektronenstrahldosis von 5 kGy bei einer Beschleunigungsspannung von 150kV beaufschlagt und anschließend in Streifenform zentrisch unter einer in 50 cm Höhe angebrachten UV-Lampe (OSRAM ULTRAVITALUX® mit 300 Watt Leistung) gelagert.

50 Eine nicht bestrahlte Klebebandprobe wurde derselben UV-Lagerung unterworfen. Nach der UV-Lagerung wurden die Zugdehnungs-Kennwerte, nämlich die Höchstzugkraft und die maximale Reißdehnung der BOPP-Folien gemäß Prüfmethode 1 bestimmt.

[0072] Nach 20 h UV-Belichtung fielen die Zugdehnungs-Kennwerte der bestrahlten BOPP-Folien im Vergleich zur nicht bestrahlten BOPP-Folie schon bei der extrem niedrig gewählten ESH-Dosis von 5 kGy für die Höchstzugkraft um 32 % und die Werte für die maximale Reißdehnung um 31 %. Dieses Ausmaß an Schädigung ist für Verpackungsklebebänder nicht tolerierbar.

55 [0073] Hieraus folgt, daß die ESH-Technologie zur Leistungsverbesserung von BOPP-Verpackungsklebebändern aufgrund der auftretenden Schädigung der Polypropylenfolien nicht geeignet ist.

Beispiel 2

[0074] In den Beispielen 2 bis 4 wurden einstufig oder mehrstufig Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber derselben Brutto-Rezepturen A.0 und A hergestellt. Rezeptur A.0 war eine vernetzerfreie Vergleichsrezeptur, A enthielt Vernetzer.

5 Alle Rezepturen sind in phr angegeben, das heißt im Bezug auf 100 Masseteile Naturkautschuk.

[0075] Es wurden eingesetzt:

Naturkautschuk	SVR 5L (zu beziehen bei Fa. Weber Schaer, Hamburg)
Klebstoff	HERCOTAC 205 (Fa. Hercules BV, Rijswijk, NL)
10 Füllstoff	Mahlkreide Mikrosöl 40 (Vereinigte Kreidewerke Dammann KG, Söhlde)
Weichmacher	paraffinisches Weißöl Shell Ondina G 33 (Deutsche Shell AG, Hamburg)
Alterungsschutzmittel	Lowinox [®] 22M46, ein 2,2-Methylen-bis-[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol]] von der Firma GREAT LAKES
15 Isocyanatvernetzer	Diphenylmethan 4,4-Diisocyanat-basierte Produkt Suprasec DNR mit ca. 31% NCO-Gruppenanteil, (Fa. ICI Polyurethanes, Löhne)

20

25

30

Rezeptur A.0	
	phr
Naturkautschuk, granuliert	100,0
Hercotac 205	98,0
Kreide	18,0
Weißöl	4,0
Alterungsschutzmittel	2,0

35

40

45

Rezeptur A	
	phr
Naturkautschuk, granuliert	100,0
Hercotac 205	98,0
Kreide	18,0
Weißöl	4,0
Alterungsschutzmittel	2,0
Suprasec DNR	0,9

[0076] Der Naturkautschuk wurde vor seiner Verwendung granuliert, und zwar in einem Granulator der Fa. Pallmann unter Verwendung von geringen Mengen Talkums als Trennmittel.

50 [0077] Die batchweise, wie in den Beispiel 1 und 2, oder kontinuierlich, wie in dem Beispiel 3, hergestellten Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wurden sofort nach ihrer Herstellung unter Verwendung eines biegesteifen 2-Walzenauftragswerks beschichtet. Die Beschichtung des Klebefilms auf die mit üblicher Technologie geprimerte Seite einer 35 µm starken BOPP-Folie (35 µm BOPP Film der Fa. Pao Yan, Taipeh) erfolgte direkt, und zwar in einer Schichtstärke von 20 µm. Zwischen der ersten und der zweiten bahnführenden Beschichtungswalze wurde gemäß der Auftragsdicke ein Beschichtungsspalt eingestellt. Die erste Walze war auf 140 °C temperiert, die bahnführende Walze auf 60 bis 80 °C.

55 Der dem Walzenspalt zugeführte Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wies, je nach Beispiel, eine Temperatur von 70 bis 120 °C auf. Die Beschichtung erfolgte der dem jeweiligen Herstellverfahren angepaßten Bahngeschwindigkeit. Im Falle der kontinuierlichen Masseherstellung in den Beispielen 3 und 4 wurde der Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber dem Walzenspalt mittels eines Gurtbandes oder Förderextruders zugeführt.

EP 1 081 203 A1

[0078] In einem ersten Verfahrensschritt wurde ein Vorbatch hergestellt. Der Vorbatch wurde nach der als VB-A bezeichneten Rezeptur in einem Banbury-Knetter des Typs GK 1,4 N der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, hergestellt.

5

10

15

Vorbatch-Rezeptur VB-A	
	phr
Naturkautschuk, granuliert	100,0
Hercotac 205	18,0
Kreide	18,0
Weißöl	4,0
Alterungsschutzmittel	2,0

[0079] Knetkammer und Rotoren waren auf 25 °C temperiert, die Schaufeldrehzahl betrug 50 min⁻¹. Das Gesamtgewicht des Vorbatches betrug 1,1 kg. Alle Bestandteile wurden trocken vorvermischt und gemeinsam mit dem Weißöl dosiert.

[0080] Eine Mischzeit von sechs Minuten war ausreichend für die Homogenisierung der Bestandteile des Vorbatches.

[0081] In einem zweiten Verfahrensschritt wurden die Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber fertig gemischt. In einer Knetmaschine der Bauart LUK1.0 K3 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, wurden hierzu dem Vorbatch alle weiteren Zuschlagsstoffe zugesetzt, so daß Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber entsprechend den Bruttorezepturen A.0 beziehungsweise A resultierten. Der Vorbatch wurde ½ Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz gemäß Rezeptur F-A.0 und F-A zugesetzt. Das Isocyanat wurde nach 10 Minuten zugemischt, nach 13 min war die Klebmasse fertig.

30

35

Rezeptur F-A.0	
	phr
Vorbatch VB-A	142
Hercotac 205	80

40

45

50

Rezeptur F-A	
	phr
Vorbatch VB-A	142
Hercotac 205	80
Suprasec DNR	0,9

[0082] Die Rezeptur F-A.0 entspricht in Summe der Bruttorezeptur A.0 des Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers, Rezeptur F-A entspricht in Summe der Bruttorezeptur A des Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers. Das Gesamtgewicht des Schmelzhaftklebers betrug 500 g. Die Kammertemperatur war während des gesamten Fertig-

55 misch-Vorganges auf 80 °C eingestellt. Die Gesamtknetzeit betrug 10 Minuten.

Beispiel 3

[0083] Beispiel 2 wurde wiederholt.

[0084] Für die Vereinfachung des Entleerens wurde im zweiten Verfahrensschritt des Fertigmischens eine Knetmaschine der Bauart VI U 20 L der Firma Aachener Misch- und Knetmaschinen-Fabrik Peter Küpper, Aachen, mit Aus-
 5 tragsschnecke benutzt. Der Vorbatch wurde 1/2 Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz gemäß Rezepturen F-A.0 und F.A. zugesetzt. Das Isocyanat wurde nach 8 Minuten zugemischt und weitere 4 Minuten fertig geknetet.

[0085] Das Gesamtgewicht des Schmelzhaftklebers betrug 12 kg. Die Kammertemperatur wurde auf 80 °C eingestellt. Die Gesamtknetzeit betrug 12 Minuten, die Entleerungszeit 7 Minuten.

10

Beispiel 4

[0086] Zur Herstellung des Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers wurde ein Planetwalzenextruder der Firma ENTEX Rust & Mitschke mit drei Walzenzylindern benutzt. Der Durchmesser der Walzenzylinder betrug 70 mm. Der
 15 erste der Anlaufing war mit radialen Bohrungen versehen, über welche die Flüssigkeiten mittels Dosierpumpen zugeführt wurden. Gravimetrische Dosierer, Dosierpumpen und die Drehzahl der Zentralspindel wurden so eingestellt, daß sich eine Produkt rate von 65 kg/h bei homogener Mischung ergab. Die Temperierung der einzelnen Walzenzylinder erfolgte so, daß sich eine Produkttemperatur von 80 °C ergab.

[0087] Die nach den Beispielen 2 bis 4 erhaltenen, mit einem Schmelzhaftkleber der Rezeptur A beschichteten Kleb-
 20 bebänder weisen sämtlich eine Klebkraft von 3-5 N/cm, und Scherstandzeiten (20N) von > 10 000 Minuten und VZ-
 Werte von mehr als 1,3 auf, sie sind als Verpackungsklebebänder geeignet.

Zum Vergleich:

[0088] Die Vergleichsrezeptur A.0, welche nach Beispiel 2 ohne das Isocyanat hergestellt wurde und prinzipiell
 25 ebenfalls für die Verwendung als Verpackungsklebeband geeignet ist, ergab bei vergleichbaren Klebkraften Scher-
 standzeiten von nur ca. 100 Minuten.

30

Tabelle 1

35

40

Klebtechnische Eigenschaften der vernetzerfreien Rezeptur A.0		
	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	97	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,8	AFERA 4001
Gelwert	3,8	Prüfmethode 4
Quelltest	0	Prüfmethode 5
Komplexe Viskosität bei 0,1 rad/s und 110 °C [Pa*s]	9,07*10 ⁴ VZ= 1,0	Prüfmethode 7

Beispiel 5

[0089] Gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurde ein Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber der
 Rezeptur B für die Anwendung als Abdeckband hergestellt. Neben bereits oben erwähnten Rohstoffen wurden das ali-
 phatische Kohlenwasserstoffharz Escorez 1202 des Herstellers EXXON, Titandioxid KRONOS 2160 des Herstellers
 50 KRONOS NL CHEMICALS, INC., Hightstown, N.J. sowie der hochmolekulare Airdried Sheet-Naturkautschuk, zu
 beziehen bei Weber & Schaefer, Hamburg, eingesetzt.

Die Beschichtung des Schmelzhaftklebers erfolgte nach dem oben geschilderten 2-Walzenauftragsverfahren auf einen
 schwachgekrepten, nach branchenüblichen Verfahren imprägnierten, mit Release- und Primerschicht ausgerüsteten
 Papierträger mit einer Schichtdicke von 40 µm.

55

Rezeptur B	
	phr
Naturkautschuk, granuliert	100,0
Hercotac 205	61,4
Harz 1202	38,6
TiO ₂	2,3
Kreide	22,7
Alterungsschutzmittel Lowinox [®] 22M46	2,3

[0090] In dem jeweils ersten Verfahrensschritt wurden Vortatche gemäß dem Verfahren aus Beispiel 2, jedoch mit der Rezeptur VB-B hergestellt. Als Parameter für die Versuchsreihe wurde die Vortatch-Mischzeit zwischen 1 und 12 min variiert.

Rezeptur VB-B:	
	phr
Naturkautschuk, granuliert	100,0
Harz Hercotac 205	18,2
Kreide	22,7
TiO ₂	2,3
Alterungsschutzmittel	2,3

[0091] In dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensschritt 2 wurde jeweils der Restharzanteil gemäß Rezeptur F-B dem Vortatch im LUK-Kneter hinzugegeben und der Schmelzhaftkleber insgesamt 10 Minuten fertig geknetet.

Rezeptur F-B	
	phr
Vortatch VB-A	145,5
Hercotac 205	43,2
Harz 1202	38,6

[0092] Die in diesem Beispiel erzeugten Klebänder waren sämtlich für den Einsatz als Abdeckband, allerdings für unterschiedliche Leistungsbereiche geeignet. In Abhängigkeit des Abbaugrades des Naturkautschukes über die Mischzeit des Vortatches Rezeptur VB-B im ersten Verfahrensschritt konnten die klebtechnischen Eigenschaften des Abdeckbands in einem weiten Bereich beeinflusst werden.

[0093] In der Tabelle 2 sind die klebtechnische Kenndaten des Abdeckbands sowie die aus dynamisch-mechanischen Messungen gewonnenen komplexen Viskosität η^* des Schmelzhaftklebers vor der Beschichtung gezeigt. Mit zunehmender Mischzeit im ersten Verfahrensschritt nimmt die Kohäsion der Selbstklebmasse ab, was durch abnehmende komplexe Viskosität gemäß Prüfmethode 7 und die sinkenden Schertestwerte des Abdeckbands gemäß Prüfmethode 3 erkennbar ist.

Tabelle 2

5	Bezeichnungen	ADS 1	ADS 1-vernetzt	V 1	V 2	V4	V12	V12-vernetzt
	Naturkautschuktyp	ADS	ADS	SVR 5L	SVR 5L	SVR 5L	SVR 5L	SVR 5L
10	Vorbatchmischzeit [min] (Verfahrensschritt 1)	1	1	1	2	4	12	12
15	Schertest 10 N auf Stahl [min]	1506	$> 10^4$	645	314	283	140	734
20	PSTC 7, 10 N Belastung							
25	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	2,6	2,4	2,9	3,5	3,6	3,7	3,5
	AFERA 4001							
30	Komplexe Viskosität η^* [Pa*s]	$3,26 \cdot 10^5$	$6,28 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	$1,16 \cdot 10^5$	$9,08 \cdot 10^4$	$5,72 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^5$
35	(Temperatur T = 110 °C, Frequenz f = 0,1 rad/s), Prüfmethode 7		VZ= 1,92					VZ= 2,37
40	Molmassenmittel M_w nach GPC, [g/mol]	1,01	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	0,78	n.g.
45	Prüfmethode 8							

n.g.: nicht gemessen

[0094] Die Muster ADS und V 1 bis V12 entsprechen sämtlich der Bruttorezeptur B. Die Selbstklebmassen ADS 1 und V12 aus Tabelle 2 wurden gemäß Verfahren aus Beispiel 2 nachträglich mit 0,36 % des Diphenylmethan-4-4'-diisocyanat (Desmodur MC 44/Schuppen des Herstellers BAYER AG, Leverkusen) nachvernetzt und mit „ADS-vernetzt“ beziehungsweise „V12-vernetzt“ bezeichnet. Die Wirkung der Isocyanatvernetzung des Schmelzhaftklebers ist aus den Werten erkennbar.

[0095] Die Beispiele 6 bis 14 demonstrieren die Wirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzer- und Katalysator-Substanzen, welche jeweils der Rezeptur A.0 zugesetzt wurden.

[0096] Die eingesetzten Isocyanate und die exakten Rezepturen sind den jeweiligen Beispielen zu entnehmen. Die erzielten besonderen Eigenschaften der hergestellten Schmelzhaftkleber und Selbstklebbebänder sind in Tabellenform gezeigt. Die Vernetzerwirkung ist an den Werten der Scherstandzeiten und an den VZ-Werten deutlich abzulesen.

Beispiel 6**[0097]**

- 5 Verwendetes Isocyanatsystem:
99%-iges Diphenylmethan-4-4'-Diisocyanat, MDI-Desmodur MC 44/Schuppen des Herstellers Bayer AG, Leverkusen.

10	Rezeptur A.1		
		phr	
	Naturkautschuk, granuliert	100	
15	MDI	2,2	
	Hercotac 205	98	
	Kreide Microsöhl 40	18	
	Weißöl	4	
20	Lowinox [®] 22M46	2	
	Klebertechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
25	Schertest 20 N auf Stahl [min]	>10000	PSTC 7
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,2	AFERA 4001
30	Gelgehalt	24,1	Prüfmethode 4
	Quelltestnote	2,5	Prüfmethode 5
35	Komplexe Viskosität η^* [Pa*s] (Temperatur T = 110 °C, Frequenz f = 0,1 rad/s)	$1,70 \cdot 10^5$ VZ= 1,9	Prüfmethode 7

Beispiel 7

40

[0098]

Verwendetes Isocyanatsystem:
99%-iges Diphenylmethan-4-4'-Diisocyanat, MDI-Desmodur MC 44/Schuppen des Herstellers Bayer, Leverkusen.

45

50

55

Rezeptur A.2		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Desmodur MC44	11	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
Klebtechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	>10000	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,0	AFERA 4001
Gelwert	31,1	Prüfmethode 4
Quelltest	3,5	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität [Pa*s] (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	3,97*10 ⁵ VZ= 4,4	Prüfmethode 7

Beispiel 8**[0099]**

Verwendetes Isocyanatsystem:
99%-iges Diphenylmethan-4-4'-Diisocyanat, MDI-Desmodur MC 44/Schuppen des Herstellers Bayer AG, Leverkusen.

[0100] Zusätzlich wurde als Vernetzungsbeschleuniger das Dibutylzinndilaurat des Herstellers MERCK/Schuchardt verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Rezeptur A.3		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
MDI	2,21	
Dibutylzinlaurat	0,11	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
Klebtechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	>10000	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,1	AFERA 4001
Gelwert	22,5	Prüfmethode 4
Quelltest	2	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität [Pa*s] (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	1,58*10 ⁵ VZ= 1,7	Prüfmethode 7

Beispiel 9

[0101]

Verwendetes Isocyanatsystem:
99%-iges Diphenylmethan-4-4'-Diisocyanat, MDI-Desmodur MC 44/Schuppen des Herstellers Bayer AG, Leverkusen.

[0102] Zusätzlich wurde als Vernetzungsbeschleuniger das Dibutylzinndilaurat (DBTL) des Herstellers MERCK/Schuchardt verwendet.

5

10

15

20

25

30

Rezeptur A.4		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
MDI	11	
Dibutylzinnlaurat	1,10	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
Klebtechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	1051	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	1,6	AFERA 4001
Gelwert	44,1	Prüfmethode 4
Quelltest	4,5	Prüfmethode 5
Komplexe Viskosität [Pa*s] (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	$3,42 \cdot 10^5$ VZ = 3,8	Prüfmethode 7

Beispiel 10

[0103] Gezeigt wurde der Einsatz eines dimerisierten Isophorondiisocyanates (Vestanat T 1890/100, Fa. HÜLS, Marl).

40

45

50

55

Rezeptur A.5		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Isophorondiisocyanat	2,22	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox® 22M46	2	
Klebtechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	1655	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,5	AFERA 4001
Gelwert	7,8	Prüfmethode 4
Quelltest	1	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	$1,35 \cdot 10^5$ VZ= 1,5	Prüfmethode 7

Beispiel 11

[0104] Die Beispiele 11 bis 12 zeigen den Einsatz eines cycloaliphatischen, sterisch gehinderten Isophorondiisocyanat (Vestanat IPDI des Herstellers Hüls/Marl).

Rezeptur A.6		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Vesatanat IPDI	1,72	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
Klebtechnische Eigenschaften	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	143	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,8	AFERA 4001
Gelwert	7,5	Prüfmethode 4
Quelltest	1	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	1,32*10 ⁵ VZ= 1,5	Prüfmethode 7

Beispiel 12

[0105]

5

10

15

20

25

30

Rezeptur A.7		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Vesatanat IPDI	35	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
	Lagerung 7 Tage bei 70 °C	Prüfmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	>10000	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl	2,9	AFERA 4001
Gelwert	nicht bestimmt	Prüfmethode 4
Quelltest	6	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	3,86*10 ⁵ VZ= 4,3	Prüfmethode 7

Beispiel 13

35

[0106] Eingesetzt wurde das aliphatische Isoyanat mit (Desmodur N3200 des Hersteller Bayer AG, Leverkusen).

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

Rezeptur A.8		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Desmodur N3200	2,9	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	7268	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl [N/cm]	3,1	AFERA 4001
Gelwert	21,6	Prüfmethode 4
Quelltest	2,5	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität (T=110 °C, f=0,1 rad/s) [Pa*s]	1,20*10 ⁵ VZ= 1,32	Prüfmethode 7

Beispiel 14

35

[0107] In diesem Beispiel wurden zwei Isocyanatsysteme eingesetzt:

- Desmodur MC44/Schuppen und
- Vestanat IPDI (Fa. HÜLS, Marl)

40

45

50

55

Rezeptur A.9		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	100	
Desmodur MC44	1,10	
Vestanat IPDI	11	
Harz Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
	Frisch	Gemaß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	1233	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl	3,3	AFERA 4001
Gelwert	21,4	Prüfmethode 4
Quelltest	3	Prüfmethode 5
komplexe Viskosität (T=110 °C, f=0,1 rad/s)	1,78*10 ⁵ VZ= 1,8	Prüfmethode 7

Beispiel 15

[0108] In den Beispielen 15 und 16 kamen synthetische Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR) zum Einsatz. In der unvernetzten Basisrezeptur wurde in Beispiel 15 der SBR 1500 der Ameripol Synpol Corporation, Akron, USA, verwendet. In Beispiel 16 wurde als Vernetzer das Isocyanat Desmodur MC 44/Schuppen verwendet.

Rezeptur A.10		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	66	
SBR 1500	34	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox® 22M46	2	
	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	561	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl	3,8	AFERA 4001
Gelwert	5,6	Prüfmethode 4
Quelltest	0,5	Prüfmethode 5
Komplexe Viskosität bei 0,1 rad/s und 110 °C [Pa*s]	$7,79 \cdot 10^4$	Prüfmethode 7

Beispiel 16

[0109] In den Beispielen 15 und 16 kamen synthetische Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR) zum Einsatz. In der unvernetzten Basisrezeptur wurde in Beispiel 15 der SBR 1500 der Ameripol Synpol Corporation, Akron, USA verwendet. In Beispiel 16 wurde als Vernetzer das Isocyanat Desmodur MC 44/Schuppen verwendet.

5

10

15

20

25

30

Rezeptur A.11		
	phr	
Naturkautschuk, granuliert	66	
SBR 1500	34	
Hercotac 205	98	
Kreide Microsöhl 40	18	
Weißöl	4	
Lowinox [®] 22M46	2	
Demodur MC 44	1,8	
	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Gemäß Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]	3324	PSTC 7
Klebkraft auf Stahl	3,2	AFERA 4001
Quelltest	2	Prüfmethode 3
Gelwert	15,1	Prüfmethode 4
Komplexe Viskosität bei 0,1 rad/s und 110 °C [Pa*s]	1,26*10 ⁵ VZ= 1,4	Prüfmethode 6

[0110] Es wurden Schmelzhaftkleber gefunden, welche bei sehr moderaten nicht trägerschädigenden Temperaturen im Kanal vernetzt werden können.
Im günstigsten Falle bei der Lagerung der Klebeband-Ballen im Produktionsprozeß oder auf der Rolle vernetzen.

Patentansprüche

40 1. Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus

100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer,
1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie
45 einem oder mehreren blockierungsmittelfreien polyfunktionellen Isocyanaten, wobei der Schmelzhaftkleber 8 Millimol bis 5 mol der reaktiven Isocyanatgruppen des Isocyanates pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomeren enthält.

50 2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-thermoplastischen Elastomere ausgewählt sind aus der Gruppe der

Naturkautschuke, der statistisch copolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), der Butadien-Kautschuke (BR), der synthetischen Polyisoprene (IR), der Butyl-Kautschuke (IIR), der halogenierten Butyl-Kautschuke (XIIIR), der Etylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA) und der Polyurethane.

55 3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus einem Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren ausgewählt aus der Gruppe, der Polypropylene, der Polyethylene, der Metallocen katalysierten Polyolefinen,

der Polyester, der Polystyrolen, und der Blockcopolymeren Synthesekautschuke besteht.

- 5 4. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das blockierungsmittelfreie Isocyanat aus einem Gemisch unterschiedlicher Isocyanate besteht, welche sich durch unterschiedliche Reaktivitäten auszeichnen.
- 5 5. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung des blockierungsmittelfreien Isocyanats mittels eines Katalysator beschleunigt wird.
- 10 6. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Füllstoffe zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, Voll- oder Hohlglaskugeln, der Mikrobällons, der Ruße und/oder der Glas- oder der Polymerfasern.
- 15 7. Schmelzhaftkleber nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Weichmacher zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, der oligomeren Nitrilkautschuke, der flüssigen Isoprenkautschuke, der Oligobutadiene, der Weichharze, der Wollfette und/oder der Raps- und Rhizinusöle.
- 20 8. Selbstklebender Artikel, erhalten nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein bahnförmiges Material zumindest einseitig die Schmelzhaftkleber aufgetragen wird.
9. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schmelzhaftkleber auf dem bahnförmigen Material beträgt zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.
- 25 10. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier der Schmelzhaftkleber in einer Dicke aufgetragen ist von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes erfolgt, das zwei bis fünf Walzen aufweist.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 6647

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 19 35 684 A (JOHNS-MANVILLE CORP.) 18. Februar 1971 (1971-02-18) * Seite 5, Zeile 19 - Seite 6, Zeile 19 * * Seite 7, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 32 * * Ansprüche 1,2 *	1,2,6,8	C09J11/06 C09J107/00 C09J121/00
A	US 5 760 135 A (KORPMAN DENNIS ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Spalte 4, Zeile 30 - Spalte 4, Zeile 51 * * Ansprüche 1,3,6 *	1-11	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-080389 XP002152949 & JP 02 034680 A (HITACHI CHEM CO LTD), 5. Februar 1990 (1990-02-05) * Zusammenfassung *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 15. November 2000	Prüfer Heidenhain, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6647

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1935684 A	18-02-1971	KEINE	
US 5760135 A	02-06-1998	US 5274036 A	28-12-1993
		AU 2660695 A	04-01-1996
		WO 9533794 A	14-12-1995
		US 5587237 A	24-12-1996
		AT 184622 T	15-10-1999
		AU 678793 B	12-06-1997
		AU 5607694 A	08-06-1994
		BR 9307453 A	01-06-1999
		DE 69326477 D	21-10-1999
		DE 69326477 T	03-02-2000
		EP 0670864 A	13-09-1995
		JP 8506127 T	02-07-1996
		KR 187961 B	01-06-1999
		NZ 258417 A	29-01-1997
		WO 9411437 A	26-05-1994
JP 2034680 A	05-02-1990	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP1081203 A1

Use of Isocyanates in the production of highly viscous self- sticking compositions

Beiersdorf AG

Inventor(s):Burmeister, Axel ;Hansen, Sven ;Leydecker, Heiko ;Kreft, Christian ;Stähr, Jochen

Application No. EP00116647 EP, **Filed** 20000802, **A1 Published** 20010307

Abstract: Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht- thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie einem oder mehreren blockierungsmittelfreien polyfunktionellen Isocyanaten, wobei der Schmelzhaftkleber 8 Millimol bis 5 mol der reaktiven Isocyanatgruppen des Isocyanates pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht- thermoplastischen Elastomeren enthält.

Int'l Class: C09J01106; C09J10700 C09J12100

Priority: DE 19939078 19990818

Designated States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Patents Cited:

DE1935684 (X) [0]

US5760135 (A) [0]

JP2034680 [0]

Non-Patent Citations:

- DATABASE WPI Section Ch, Week 199011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-080389 XP002152949 & JP 02 034680 A (HITACHI CHEM CO LTD), 5. Februar 1990 (1990-02-05)

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.